Münster i/W. 1934. № 41 Phil. Diss.

Ausarbeitung einer Analysenmethode zur Untersuchung eines Systems periodischer Fällungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen und
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster (Westf.)

Vorgelegt von
Grete Ronge
aus Münster

Druck: C. J. Fahle G. m. b. H., Münster i. Westf., Neubrückenstr. 11

Ausarbeitung einer Analysenmethode zur Untersuchung eines Systems periodischer Fällungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen und
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster (Westf.)

Vorgelegt von

Grete Ronge

aus Münster

Druck: C. J. Fahle G. m. b. H., Münster i. Westf., Neubrückenstr. 11

Tag der mündlichen Prüfung: 5. August 1933

Dekan: Prof. Dr. Eitel

Referent: Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Schenck

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

Seite:

I. Literatur 5

II. Problemstellung 7

III. Analytischer Teil 11

1. Wahl der Komponenten 11
2. Stickstoff- und Nitratbestimmungen 11
3. Silberbestimmungen 16
4. Chrombestimmungen 19
5. Kaliumbestimmungen 25

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547224_0211

Literatur

1. Zur Theorie der Liesegangschen rhythmischen Fällungen. Robert Fricke, Zeitschrift für physikalische Chemie Bd. CVII.
2. Untersuchung über den Mechanismus der Entstehung Liesegangscher Ringsysteme. Diss. Frieling, Münster 1924.
3. Untersuchung über den Mechanismus der Entstehung Liesegangscher Ringsysteme und die Gültigkeit des Fickschen Gesetzes in Agargallerte. Diss. Kleebeck, Münster 1925.
4. Zeitschrift für physikalische Chemie, 124. Bd., 5. u. 6. Heft 1926. Untersuchungen an einem Liesegangschen „rhythmischen" Fällungssystem. R. Fricke und O. Suvelack.
5. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft Bd. 38 1905 „Gravimetrische Bestimmung der Salpetersäure mit Nitron." von M. Busch.
6. Zeitschrift für analytische Chemie Bd. 48 1909. „Ueber die Bestimmung der Salpetersäure mit Nitron." von C. Paal u. A. Ganghofer.
7. Zeitschrift für analytische Chemie Bd. 48 1909 „Ueber die gewichtsanalytische Bestimmung der Salpetersäure." von A. Hes.
8. Untersuchungen an einem System Liesegangscher periodischer Fällungen. Diss. H. Westerhoff, Münster 1929.
9. Die visuelle Leitfähigkeitstitration von G. Jander u. O. Pfundt.
10. Monatshefte für Chemie Bd. 48 „Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen." IX. u. X. Mitteilung von Ludwig Moser.

Eine Erscheinung, die seit ihrer Entdeckung die Aufmerksamkeit vieler Forscher auf sich gelenkt hat und Anlaß zu manchen theoretischen und experimentellen Untersuchungen gegeben hat, ist das Phänomen der rhythmischen Fällungen. Wie man schon aus dem Namen ablesen kann, versteht man darunter Niederschlagsbildungen, die ein besonderes Aussehen haben, anders als es der Chemiker im Laboratorium gewohnt ist. Werden die Lösungen zweier Stoffe, die zusammen einen schwerlöslichen Körper bilden, miteinander in Berührung gebracht, dann findet an der Berührungsstelle Ausfällung statt. Diese Ausfällung setzt sich normalerweise kontinuierlich durch das lösende Medium fort, bis einer der Stoffe aufgebraucht ist, beziehungsweise das Löslichkeitsprodukt erreicht ist. Man hat aber die Beobachtung gemacht, daß unter gewissen Voraussetzungen Niederschlagsbildungen auftreten, die nicht kontinuierlich zusammenhängen, sondern in regelmäßigen Abständen fällungsfreie Gebiete aufweisen.

Der erste, der diese Erscheinung beobachtet hat, war R. F. Liesegang. Er brachte auf eine Glasplatte, die mit einer Schicht von Kaliumchromatgelatine überzogen war, einen Tropfen Silbernitratlösung. Nach einer gewissen Zeit waren um einen Mittelpunkt regelmäßig angeordnete Ringe von Silberchromat zu sehen. Das Gebiet zwischen zwei Silberchromatringen war fällungsfrei.

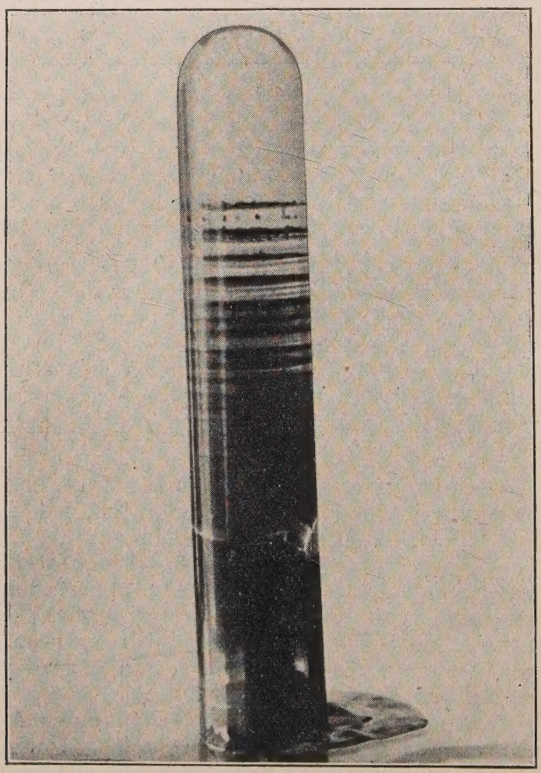
Welche Bedingungen für die Entstehung derartiger rhythmischer Fällungen erforderlich sind, ist noch nicht endgültig festgestellt. Offenbar darf die Vermischung der beiden Lösungen nicht augenblicklich stattfinden, sondern es muß die Möglichkeit zu einer langsamen, nicht durch Strömungen gestörten Diffusion gegeben sein. Als günstig hat es sich erwiesen, durch Zusatz eines gallertebildenden Materials die Konsistenz einer der Lösungen zu erhöhen.

Viele Forscher, unter ihnen Wilhelm Ostwald, Bradford, Bechold, Morse und Pierce, Notboom und Hatschek haben sich mit diesem Problem beschäftigt. Ostwald führt diese Erscheinung allein auf das Vorhandensein einer metastabilen Grenze zurück. Bradford glaubt, daß der an der Ringstelle ausgefallene Niederschlag Silberchromat aus der Umgebung adsorbiert, so daß die Löslichkeit unterschritten würde. Bechold nimmt an, daß der gleichzeitig entstehende lösliche Elektrolyt in gewissen Gebieten eine Erhöhung der Löslichkeit des Silberchromates verursache. Morse und Pierce versuchen, eine Erklärung unter Anwendung der Fickschen Diffusionsgleichungen zu finden. Notboom weist

darauf hin, daß die entstehenden Niederschläge den Diffusionsvorgang weitgehned beeinflussen.

Robert Fricke diskutiert in seiner Arbeit: „Zur Theorie der Liesegangschen rhythmischen Fällungen", eine Reihe dieser Theorien, die alle das Problem nicht ausreichend erklären. Weiterhin versucht er an Hand der Diffusionskurven zu zeigen, daß bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen jeweils hinter der letzten Fällung an einer Stelle, die nicht mit der Anfangsfällung zusammenhängt, Ausfällung eintreten müßte.

Für eine Aufklärung des Problems im Sinne der Annahme von R. Fricke sollte nun versucht werden, ein System rhythmischer Fällungen genau analytisch zu erfassen. Zwar sind eine Reihe von Elektrolyten zur Erzeugung Liesegangscher Ringe geeignet. Jedoch wurde zur Untersuchung das System Silbernitrat—Kaliumchromat in Gelatinelösung gewählt, nicht nur, weil es das bestbekannte und älteste System ist, an dem solche Erscheinungen



beobachtet worden sind, sondern vor allen Dingen deshalb, weil es verhältnismäßig gut ausgebildete Fällungen liefert.

Das nebenstehende Bild soll die Versuchsanordnung erläutern, die für die in Aussicht genommenen Untersuchungen am zweckmäßigsten zu sein schien.

Das abgebildete Röhrchen hat in Wirklichkeit eine Länge von zehn Zentimetern. Es war mit einer warmen, zehnprozentigen Gelatinelösung, die ein halb Prozent Kaliumchromat gelöst enthielt, gefüllt worden. Nach Erstarrung der Gelatinelösung wurde das Röhrchen mit dem offenen Ende in ein zweites, etwas weiteres Röhrchen getaucht, in dem sich fünfprozentige Silberlösung befand. Nach einer Diffusionsdauer von vierzehn Tagen hatten sich die rhythmischen Niederschläge so ausgebildet, wie sie auf der Photographie zu sehen sind.

Für ein quantitatives Studium des Phänomens war folgende Aufgabe zu stellen: Die zwischen den Niederschlagsschichten liegenden fällungsfreien Gebiete mußten in Scheiben zerschnitten und auf ihren Elektrolytgehalt untersucht werden[1]). Da nach Berechnungen ein solcher Abschnitt nur wenige Milligramme Elektrolyt enthalten kann, mußte eine Analysenmethode gefunden werden, die auch für Mikrobestimmungen brauchbar ist.

Nun sind die Schwierigkeiten einer exakten quantitativen Bestimmung der Ionen $Ag^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $NO_3^{\cdot}$ und $CrO_4^{\cdot\cdot}$ bei Gegenwart von Gelatine recht groß. Die erste wichtige Aufgabe bestand also darin, ein Analysenverfahren auszuarbeiten. Die folgende Darstellung wird zeigen, welche Verfahren durchprobiert wurden, welche für den endgültigen Zweck geeignet waren, und welche sich als ganz unbrauchbar erwiesen.

[1]) s. a. Robert Fricke: Zur Theorie der Liesegangschen rhythmischen Fällungen, Ztschr. f. physikalische Chemie Bd. 107 (1923) und R. Fricke und O. Suwelak: Untersuchungen an einem Liesegangschen rhythmischen Fällungssystem, a. a. O. Bd. 124 (1926).

Analytischer Teil

Wahl der Komponenten.

Für die Bestimmung dreiwertiger Metalle bei Gegenwart von Gelatine sind nur umständliche Verfahren bekannt, die ohne Zerstörung der Gelatine nicht auskommen, wenn größere Genauigkeit gefordert wird. Da aber solche Bestimmungen in manchen Zweigen der praktischen Chemie häufig ausgeführt werden müssen, soll die Analysenmethode, die in unserem Falle schließlich den gestellten Anforderungen genügte, mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung des Chroms erörtert werden.

Bei der vorliegenden Untersuchung kommen folgende Arten von Ionen in Betracht: $A^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $NO_3^{\cdot}$ und $CrO_4^{\cdot\cdot}$. Drei davon müssen experimentell bestimmbar sein. Die Menge des vierten kann man dann durch Rechnung ermitteln. Die Bestimmung von Silber und von Chrom war nicht zu umgehen. Von Kalium und Nitrat konnte dann dasjenige gewählt werden, das sich unter den gegebenen Bedingungen am besten bestimmen ließ.

Stickstoff- und Nitratbestimmungen.

Soll die Analyse auf den Ionen $Ag^{\cdot}$, $CrO_4^{\cdot\cdot}$ und $NO_3^{\cdot}$ aufgebaut werden, so muß man die Nitratbestimmung in besonderem Gange vornehmen.

Bei einer Reduktion des Nitrates zu Ammoniak und anschließender Destillation und Titration durfte der Stickstoffgehalt der Gelatine nicht übersehen werden. Eine Destillation von ungefähr einem halben Gramm Gelatine mit Kalilauge und Dewardascher Legierung zeigte auch bald, daß bei einer solchen Behandlung Ammoniak aus der Gelatine gebildet wird. Man hätte nun vielleicht den Stickstoffgehalt einer bestimmten Gewichtsmenge Chromatgelatine, die zum jeweiligen Versuch verwandt wurde, bestimmen können. Daraus hätte man dann den Anteil Ammoniak berechnen können, der bei einem Analysengang auf die Gelatine entfiel.

An dieser Stelle soll kurz eine Betrachtung über das benutzte destillierte Wasser eingeschaltet werden:

Das destillierte Wasser wird im hiesigen Institut in einer an die Zentralheizung angeschlossenen Apparatur hergestellt. Bei der Destillation einer bestimmten Menge dieses Wassers ohne andere Zusätze als Kalilauge und Dewardasche Legierung zeigte es sich, daß dabei ein Teil der vorgelegten Säure verbraucht wurde. Wenn man nun von 200 ccm destillierten Wassers ausging,

das mit Kalilauge und Dewardascher Legierung aus einem Kjeldahlkolben in $^1/_{10}$-n-Salzsäure destilliert wurde, so waren nach dem Versuch ungefähr 0,4 ccm der vorgelegten Säure bei der Zurücktitration nicht mehr zu finden, während das gleiche Volumen des Wassers ohne eine derartige Behandlung keine merklichen Mengen von Säure neutralisierte. Auf diese Feststellungen soll besonders hingewiesen werden, weil erst nach langwierigen Versuchen der Grund des Uebels gefunden wurde. Zuvor kamen alle andern verwendeten Reagentien und auch die Apparateteile in den Verdacht, Ammoniak oder Alkali abzugeben. Wurde in derselben Apparatur, die einschließlich des Kühlers aus Jenaer Glas bestand, destilliertes Wasser ohne Zugabe von Kalilauge und Dewardascher Legierung destilliert, dann fand kein meßbarer Säureverbrauch statt. Hätte das Glas Alkali abgegeben, dann hätte sich dieser Umstand in beiden Fällen in gleicher Weise bemerkbar machen müssen. Weil sich die Menge der verbrauchten Säure auch nicht änderte, wenn man die Menge der zugesetzten Reagentien in weiten Grenzen änderte, konnten auch diese Präparate[2]) keine meßbaren Mengen Ammoniak abgeben. Dagegen waren die Resultate schon besser, wenn Wasser angewandt wurde, das aus einer kleinen Kupferblase ein zweites Mal destilliert worden war. Der Säureverbrauch betrug dann nur noch ungefähr 0,2 ccm $^1/_{10}$-n-Salzsäure für 200 ccm destilliertes Wasser. Schließlich wurde der Säureverbrauch bei Destillation eines viermal destillierten Wassers auf 0,10—0,05 ccm $^1/_{10}$-n-Salzsäure herabgedrückt. Dieser unterschiedliche Säureverbrauch für destilliertes Wasser von verschiedenem Reinheitsgrad ist in jedem Falle durch eine Reihe von Analysen nachgeprüft worden. Die Resultate zeigten sehr gute Uebereinstimmung, so daß eine Zufallsbeobachtung ausgeschlossen erscheint.

Auch gewöhnliches Leitungswasser ist destilliert worden. Es verbrauchte 0,5—0,6 ccm Säure.

Die Ursache der Erscheinung ist nicht völlig geklärt worden. Am nächsten lag die Vermutung, daß Stickstoffverbindungen irgendwelcher Art mit überdestillierten. Weil jedoch eine Behandlung mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure das Ergebnis nicht zu verbessern schien, wurden die Nachforschungen in dieser Richtung eingestellt. Das Problem lag zu wenig im Rahmen der vorliegenden Arbeit, und es genügte, daß die Fehlerquelle entdeckt und ein Weg gefunden war, dem Uebelstand abzuhelfen. Diese Versuche sind nur deshalb so eingehend beschrieben worden, weil der durch das gewöhnliche destillierte Wasser bedingte Säureverbrauch ungefähr in derselben Größenordnung liegt wie der Säureverbrauch bei einer Stickstoffbestim-

[2]) Die Präparate, Kaliumhydroxyd und Devardasche Legierung zur Analyse waren von der Firma Merck bezogen.

mung, und weil die gleiche Erfahrung mit dem destillierten Wasser in einer andern Abteilung des hiesigen Institutes gemacht wurde, wo diese Erscheinung lange Zeit eine Fehlerquelle für Stickstoffmikrobestimmungen bildete.

Diese Schwierigkeiten konnten nun dadurch behoben werden, daß man zu jeder Analyse das gleiche Quantum eines besonders gereinigten Wassers anwandte, dessen Säureverbrauch für ein bestimmtes Volumen vorher durch Versuche bestimmt worden war. Jetzt mußte noch festgestellt werden, ob der in der Gelatine gebundene Stickstoff bei einer Reduktion mit Kalilauge und Dewardascher Legierung angegriffen wurde, und ob Proportionalität herrschte zwischen einer bestimmten Menge Gelatinegallerte und dem daraus entstehenden Ammoniak.

Zu diesem Zweck wurde ein Glaszylinder von der Form der Gasglühlichtzylinder mit warmer Gelatinelösung gefüllt und erkalten gelassen. Dann wurde die Gelatinegallerte aus dem Zylinder entfernt und in Scheiben geschnitten. Die Schnittstücke wurden in vorher gewogene Wägegläschen gelegt und ihr Gewicht bestimmt. Im Durchschnitt betrug das Gewicht einer Scheibe zwei Gramm. In der folgenden Tabelle ist eine Anzahl solcher Versuche zusammengestellt. Der Stickstoffgehalt wurde immer auf zwei Gramm Gallerte umgerechnet.

Säureverbrauch und Stickstoffgehalt von 2 g Gelatinegallerte.

Tabelle 1.

Verbrauch von $^1/_{10}$-n-HCl in ccm	Stickstoffgehalt in mg
1. 0,94 ccm	1,32 mg
2. 1,06 ccm	1,48 mg
3. 0,76 ccm	1,06 mg
4. 0,73 ccm	1,02 mg
5. 0,87 ccm	1,22 mg

Wie die in der Tabelle angegebenen Daten zeigen, besteht keine gute Uebereinstimmung von Gallertegewicht und Stickstoffgehalt. Die Abweichungen, die nur von dem Stickstoffgehalt der Gelatine herrührten, würden bei Mikrobestimmungen einen Fehler von 10 bis 20 % ausmachen. Deshalb wurde die Bestimmung des Nitrates durch Reduktion und Destillation als NH_3 wieder fallen gelassen. Eine vollständige Oxydation der organischen Substanz mit Schwefelsäure und Quecksilber schien deshalb nicht geraten, weil bei Gegenwart von Chromationen durch diesen Prozeß die Gefäßwand stark angegriffen wird. Davon wird später noch die Rede sein.

Gleichzeitig mit diesen Versuchen wurde die Fällung des Nitrats mit Nitron ausprobiert. Diese Methode liefert bei genauer Befolgung der von Busch gegebenen Vorschrift[3]) und bei normalen Substanzmengen gute Ergebnisse. Auch über Fällungen vonNitrat bei Gegenwart von Gelatine[4]) war schon gearbeitet worden. Allerdings mußten die Meinungsverschiedenheiten, die in der Literatur über den Ausfall derartiger Analysen herrschten, schon Mißtrauen erwecken. Es zeigte sich denn auch, daß bei der Menge Gelatine, mit der in einem Analysengang zu rechnen war, und bei der im Verhältnis dazu geringen Nitratmenge überhaupt keine Ausfällung stattfand. Parallel mit der gravimetrischen Analyse von Nitrat wurde ein Titrationsverfahren ausprobiert und zwar ein solches unter Benutzung von Leitfähigkeitsmessungen. Diese konduktometrische Titration war auch schon zur Bestimmung der anderen drei Ionenarten in Erwägung gezogen worden. Da auch die Bestimmung von Silber, Chrom und Kalium mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen versucht worden ist, soll eine kurze Darstellung einer derartigen Titration folgen, die zum Verständnis der Vorgänge führen und zur Beschreibung der Apparate dienen soll. Es soll die Aufgabe gestellt sein, Silber in einer Silbernitratlösung zu bestimmen: Da die Stärke des Stromes, den eine Elektrolytlösung bei konstanter Spannung durchläßt, mit Aenderung der Leitfähigkeit variiert, so kann man mit Hilfe eines geeigneten Meßinstrumentes, das die Aenderung der Stromstärke anzeigt, Vorgänge ermitteln, die sich in einer Veränderung der Leitfähigkeit auswirken. Die Anordnung bei der Titration des Silbers ist die folgende:

Zu der Silberlösung, die sich in einem Leitfähigkeitsgefäß mit platinierten Platinelektroden befindet, läßt man aus einer kalibrierten Bürette die Lösung eines geeigneten Reagenzes, zum Beispiel Natriumchlorid, portionsweise zufließen. Es fällt dabei Silberchlorid aus. Das Silberion wird dabei durch das wegen seiner geringeren Wanderungsgeschwindigkeit schlechter leitende Natriumion ersetzt, und die Leitfähigkeit sinkt. Ist das Silber vollständig in Form von Silberchlorid aufgefallen, so steigt die Leifähigkeit wieder durch erneuten Reagenszusatz, da nun eine Vermehrung der Ionen in der Lösung stattfindet. Eine konduktometrische Titration ist also immer dann möglich, wenn in der Lösung eine Ionenart durch eine andere ersetzt werden kann, die eine von der ursprünglichen abweichende Wanderungsgeschwin-

[3]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft Berlin, Bd. 38 S. 856 (1905).

[4]) A. Hes: Zeitschrift für anal. Chemie Bd. 48 S. 81 (1909). C. Paal u. A. Ganghofer: Zeitschrift für anal. Chemie Bd. 48 S. 545 (1909).

digkeit besitzt. Von Jander und Pfundt[5]) ist eine Apparatur ausgearbeitet worden, die anstatt des sonst zu Leitfähigkeitsmessungen verwendeten Telefons ein Zeigerinstrument, ein Galvanometer enthält. Die erste Einstellung der Meßbrücke wird während der ganzen Titration beibehalten, und es wird als Indikator der Ausschlag des Instrumentes benutzt. Die Galvanometerausschläge werden zunächst kleiner, um nach völliger Ausfällung des Silbers wieder zu wachsen. Werden die Ausschläge in Abhängigkeit vom Volumen der zugesetzten Reagentienlösung graphisch aufgetragen, dann zeigt die Kurve an der Stelle völliger Ausfällung einen scharfen Knick. Aus dem Verbrauch an eingestellter Natriumchloridlösung läßt sich die vorgelegte Silbermenge berechnen. Die Temperatur der Lösung muß während der Titration konstant bleiben, da sich die Leitfähigkeit einer Lösung bei einer Temperaturänderung von einem Grad durchschnittlich um 2—3 % ändert. Wenn, wie in den meisten Fällen, die Dauer einer Analyse nur wenige Minuten beträgt, erübrigt sich die Anwendung eines Thermostaten. Der Thermostat kann aber dann notwendig werden, wenn die Analyse eine von der Zimmertemperatur sehr abweichende Temperatur erfordert. Weil die Widerstandskapazität des Leitfähigkeitsgefäßes außer von den Dimensionen auch von der Füllhöhe des Gefäßes abhängt, dürfte sich das Volumen der Flüssigkeit im Laufe einer Titration eigentlich nicht ändern. Um dieser Forderung praktisch so gut wie möglich zu genügen, wird mit Reagentienlösungen gearbeitet, die ungefähr die zehnfache Konzentration der zu titrierenden Lösung haben. Dadurch wird das Flüssigkeitsvolumen im Leitfähigkeitsgefäß nur um wenige Kubikzentimeter geändert. Der durch die Aenderung der Widerstanskapazität verursachte Fehler fällt dann nicht ins Gewicht.

Die Titration des Nitrates sollte nun entsprechend der oben geschilderten Silberbestimmung vor sich gehen. Als Maßflüssigkeit sollte Nitronlösung dienen, die man aus der Bürette in geeigneten Portionen zufließen ließ. Nach der Vorschrift von Busch wird zur gravimetrischen Bestimmung des Nitrates eine Lösung verwendet, die fünf Prozent Essigsäure und zehn Prozent Nitron in Wasser enthält. Aus der eben besprochenen Versuchsanordnung der konduktometrischen Titration geht hervor, daß die Reagentienlösung konzentriert sein muß im Verhältnis zur vorgelegten Lösung. Darum wurde eine etwa dreimal so starke Nitronlösung angesetzt. Bei der Titration machte sich der Uebelstand bemerkbar, daß die Reaktion zwischen Nitrationen und Nitron bei Zimmertemperatur nur sehr langsam verläuft. Ungefähr erst 10—15 Minuten nach Zugabe des Reagenzes waren die Ausschläge des Galvanometers einigermaßen konstant. Eine Erhöhung der Temperatur führte hier zwar eine Verbesserung herbei, aber die

[5]) Jander u. Pfundt: Die visuelle Leitfähigkeitstitration.

Löslichkeit des Nitronnitrates war zum Beispiel bei 40° schon so groß, daß nur ein Bruchteil des Nitrates gefällt wurde. Bei diesen Messungen spielte ein mit Wasser gefülltes Becherglas die Rolle eines Thermostaten. Aus diesen Schwierigkeiten kann man sich bei gravimetrischen Bestimmungen dadurch helfen, daß man bei Siedetemperatur die Fällung herbeiführt, nachher aber die Lösung in einem mit Eiswasser beschickten Thermostaten auskühlen läßt. Bei der konduktometrischen Titration kommt ein derartiges Verfahren natürlich nicht in Frage, da unter solchen Bedingungen eine Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Elektrolytgehalt nicht mehr besteht. In unserem Falle ist also die konduktometrische Bestimmung von Nitrat unbrauchbar. Aus diesem Grunde wurde der Plan, Silber-, Chrom- und Nitrationen zu bestimmen, aufgegeben und die Hoffnung darauf gesetzt, daß die genaue Ermittelung der Kaliummenge weniger Schwierigkeiten bietet.

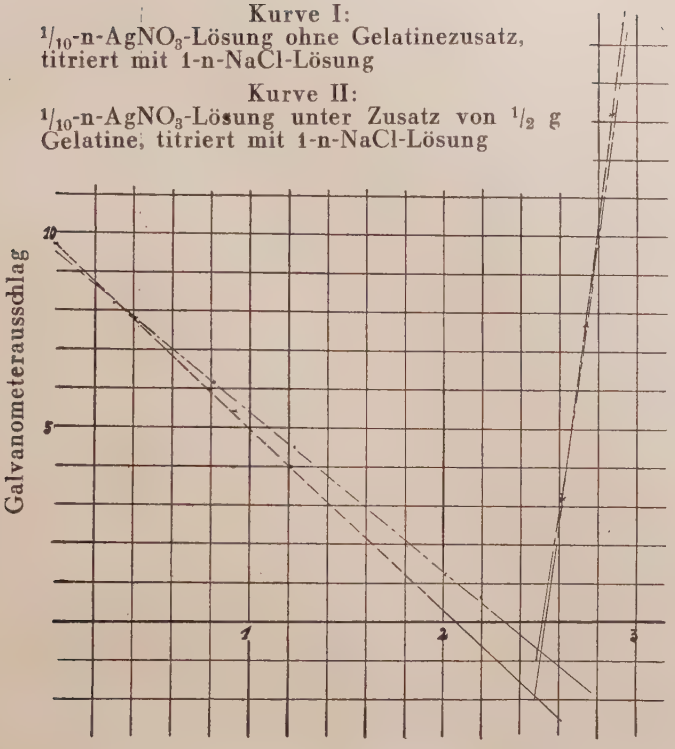
Silberbestimmung.

Zunächst wurde eine konduktometrische Titration von Silber, Chrom und Kalium in Erwägung gezogen. In der salpetersauren Lösung von Silbernitrat, Kaliumchromat und Gelatine sollte das Silber mit Natriumchloridlösung titriert werden. Darauf sollte nach Neutralisation das Kaliumchromat mit Silbernitratlösung und schließlich das Kalium mit Natriumperchlorat ebenfalls konduktometrisch titriert werden. Die Silberwerte fielen auch bei Gegenwart von Gelatine genau aus, jedenfalls dann, wenn die Lösung nur Silbernitrat und Gelatine enthielt. Die erste der beiden folgenden Kurven bezieht sich auf eine Analyse, die ohne Gelatinezusatz durchgeführt wurde, die zweite auf eine Analyse mit Gelatinezusatz. Die genauen Versuchsdaten sind unter den betreffenden Kurven angegeben. Beide Ergebnisse sind in guter Uebereinstimmung miteinander (siehe Figur 1).

Weil in den Analysen, deren Ausführung später für das Studium des Silberchromatsystems erforderlich ist, neben Silber- und Nitrationen auch Kalium- und Chromationen enthalten sind, wurden nun Bestimmungen in Angriff genommen, bei denen neben Silbernitrat Kaliumchromat vorhanden war. Außerdem wurde Salpetersäure zugesetzt, um eine Ausfällung von Silberchromat zu verhüten. Dieser Säurezusatz, der nicht zu umgehen war, machte sich in der Weise unangenehm bemerkbar, daß der Verlauf der Kurven flacher wurde, denn die Leitfähigkeitsänderungen machen im Verhältnis zur Gesamtleitfähigkeit umso weniger aus, je mehr an der Reaktion unbeteiligte Ionen die Lösung enthält[8]). Das bedeutet bei gleichem Reagentienzusatz kleinere Galvanometer-

[8]) Jander u. Pfundt: Die visuelle Leitfähigkeitstitration S. 2.

Figur 1



ausschläge. Für die Kurvenbilder, deren Abszissenwerte die zugesetzte Reagentienlösung in Kubikzentimetern, deren Ordinatenwerte die Galvanometerausschläge angeben, bedeutet dies eine Abflachung. Außerdem zeigten die Schnittpunkte der Kurvenäste, die den Bestimmungen entsprachen, starke Abweichungen von der theoretisch zu erwartenden Lage. Die erhaltenen Silberwerte fielen um 5—10 % zu niedrig aus. Das benutzte Verfahren, das also schon bei Makrobestimmungen ungenaue Werte lieferte, wäre für Mikrobestimmungen sicher nicht geeignet gewesen. Man hätte zwar mit einer Elektrolytmenge rechnen müssen, die nur den zehnten Teil der bisher angewendeten betrug, das Volumen der Lösung dagegen durfte nicht wesentlich vermindert werden, denn wie bei der Beschreibung der konduktometrischen Titration erklärt worden ist, muß das Volumen der zugesetzten Reagentienlösungen klein bleiben im Verhältnis zum Volumen der Lösung im

Titriergefäß, da sonst eine zu starke Aenderung der Widerstandskapazität des Gefäßes und daraus eine Ungenauigkeit in den Messungen folgen würde [7]). Außerdem mußte trotz der Verminderung des Elektrolytgehaltes die Gelatinemenge ungefähr dieselbe bleiben wie in den eben beschriebenen Versuchen, denn mit einer entsprechenden Menge war in den später auszuführenden Versuchen zu rechnen. Auch mit Rücksicht auf diesen hohen Gelatinegehalt wäre eine starke Einschränkung des Volumens unzweckmäßig gewesen. Wie sich zeigen wird, waren weitere Versuche in dieser Richtung überflüssig, weil inzwischen ein anderes, sehr bequemes und genaues Verfahren zur Bestimmung des Silbers gefunden wurde.

Aus Arbeiten [8]), die sich schon vorher mit der Entwickelung einer Analysenmethode für dasselbe System beschäftigten, und aus eigenen Arbeiten ging hervor, daß sich das Silber bei Gegenwart von Gelatine und von Kalium- und Chromationen am bequemsten und saubersten durch Elektrolyse bestimmen und abscheiden läßt. Die Elektrolyse lieferte ausgezeichnete Resultate, fast unabhängig davon, ob in dem gleichen Flüssigkeitsvolumen fünfzig oder nur fünf Milligramm Silberionen gelöst waren. Die später angeführte Tabelle wird das zeigen.

Die folgende Bestimmung der Silberionen gilt gleicherweise für Makro- und Mikrobestimmungen. Die Lösung, die das Silbernitrat und das Kaliumchromat neben ungefähr einem halben Gramm Gelatine enthält, und die sich in einem 150-ccm-Becherglas befindet, wird mit einem Kubikzentimeter konzentrierter Salpetersäure und einigen Kubikzentimetern Alkohol versetzt, dann auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Chromat reduziert und der Inhalt grün, beziehungsweise bei geringem Chromatgehalt fast farblos geworden ist. Die Zugabe von Alkohol, die auf Vorschlag von Herrn Professor Böttcher [9]), Leipzig, erfolgte, ist nicht zu vermeiden, da sonst bei Gegenwart von Chromat eine teilweise Oxydation des Silbers stattfindet, so daß sich schwarze Flocken bilden, die auf den Boden des Becherglases sinken. Die Silberwerte fallen dann natürlich zu tief aus. Nach der Reduktion der Chromationen wird das Silber elektrolytisch abgeschieden. Stromquelle ist ein Akkumulator. Ein Widerstand von ungefähr zwanzig Ohm ist anfangs voll eingeschaltet, im Verlaufe der Elektrolyse wird der Widerstand allmählich verringert. Als Elektroden dienen zwei ineinandergestellte, zylindrisch gebogene Platindrahtnetze. Die Kathode wird vorher gewogen, bei Mikrobestimmungen natürlich auf der Mikrowage. Als Taragewicht auf der Mikrowage dient ein Silberblech von entsprechendem Gewicht. Inner-

[7]) Jander u. Pfundt: Die visuelle Leitfähigkeitstitration S. 2.
[8]) Dissertation von Heinrich Westerhoff. Münster 1929, S. 2.
[9]) Dissertation von Heinrich Westerhoff. Münster 1929, S. 14.

halb der Elektroden läuft ein Rührer. Während der Elektrolyse wird mit einem kleinen Brenner geheizt und die Temperatur nahe unter dem Siedepunkt gehalten. Meßinstrumente sind überflüssig. Nach einer halben Stunde ist das Silber vollständig abgeschieden. Das Rührwerk wird entfernt, die Elektrode wird mit den üblichen Vorsichtsmaßregeln herausgezogen, erst mit heißem Wasser, dann mit Alkohol abgespült. Man trocknet über freier Flamme, läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Bei Mikrobestimmungen läßt man die Elektrode zehn Minuten im Exsikkator, fünf Minuten an der Luft neben der Wage und eine Minute im Wägegehäuse auskühlen und wägt. Die Werte der Analysen I—III in der folgenden Tabelle beziehen sich auf Makrobestimmungen, die Werte der Analysen IV—XI auf Mikrobestimmungen.

Tabelle 2.

	Ag (gefunden)	Ag (theoretisch)	Fehler
I.	64,2 mg	64,10 mg	+ 0,16 %
II.	64,0 mg	64,1 mg	— 0,16 %
III.	64,0 mg	64,1 mg	— 0,16 %
IV.	6,39 mg	6,41 mg	— 0,3 %
V.	6,41 mg	6,41 mg	0,0 %
VI.	6,40 mg	6,41 mg	— 0,15 %
VII.	6,43 mg	6,41 mg	+ 0,3 %
VIII.	6,36 mg	6,41 mg	— 0,83 %
IX.	1,27 mg	1,28 mg	— 0,8 %
X.	1,27 mg	1,28 mg	— 0,8 %
XI.	1,30 mg	1,28 mg	+ 1,5 %

Chrombestimmungen.

Auch für die Chrombestimmung wurde zuerst die konduktometrische Titration in Erwägung gezogen. In unseren Analysen lag das Chrom als Chromat vor. Silberchromat ist zum Beispiel bei Zimmertemperatur so schwer löslich, daß auf der Ausfällung von Silberchromat eine Titration begründet werden kann. Als Maßflüssigkeit dient Silbernitratlösung. Man läßt sie in kleinen Portionen zu der im Leitfähigkeitsgefäß befindlichen Kaliumchromatlösung zufließen. Die Kurve läuft zuerst fast horizontal, nach Ueberschreitung des Aequivalenzpunktes erfolgt ein starker Anstieg. Es wurden nach dieser Methode brauchbare Werte erhalten, die durchschnittlich 0,5 — 1 % vom berechneten Wert abwichen.

Tabelle 3.

	Cr_2O_3 (gefunden)	Cr_2O_3 (theoretisch)	Fehler
Ohne Gelatine:			
I.	0,0957 g	0,0962 g	— 0,53 %
II.	0,0967 g	0,0962 g	+ 0,5 %
III.	0,0970 g	0,0962 g	+ 0,8 %
Mit Gelatine:			
I.	0,0872 g	0,0962 g	— 9,3 %
II.	0,0927 g	0,0962 g	— 3,6 %
III.	0,0892 g	0,0962 g	— 7,3 %

Sobald aber der Kaliumchromatlösung Gelatine zugesetzt wurde, änderte sich das Bild. Der Schnittpunkt der Kurvenäste verschob sich in der Richtung kleinerer Zusätze von Maßflüssigkeit. Die Werte für Chrom fielen 5—10 % zu niedrig aus (s. Tab. 3). Die konduktometrische Titration von Chromat mit Silbernitrat ist also bei Anwesenheit von Gelatine nicht möglich.

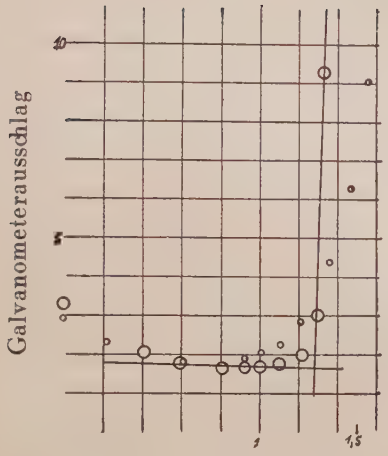
Noch eine zweite Reaktion wurde daraufhin untersucht, ob auf sie eine konduktometrische Titration aufgebaut werden kann, und zwar die Reaktion zwischen Kaliumchromat und Salzsäure in der Kälte:

$$2\,K_2CrO_4 + 2\,HCl = K_2Cr_2O_7 + H_2O + 2\,KCl$$

Aus der Bürette läßt man eingestellte Salzsäurelösung in das Leitfähigkeitsgefäß fließen. Nach Ueberschreiten des Aequivalenzpunktes bewirkt der Zusatz von Wasserstoff- und Clorionen ein sehr starkes Ansteigen der Galvanometerausschläge. Diese Methode eignet sich ausgezeichnet zur Bestimmung von Chromat. Die aus dem Schnittpunkt der Kurvenäste erhaltenen Werte wichen nur in Ausnahmefällen um mehr als 1 % von den berechneten ab. Meistens war der Fehler kleiner als ½ %. Zur Einstellung von Chromatlösungen wurde diese Titration später auch wiederholt ausgeführt.

Bei Anwesenheit von Gelatine versagte leider auch dieses elegante Verfahren. Schon weit vor dem Aequivalenzpunkt nahmen die Galvanometerausschläge stark zu. Zwei Kurvenäste mit gut definiertem Schnittpunkt konnten aus den gewonnenen Punkten nicht konstruiert werden (s. Fig. 2).

Figur 2.



Große Kreise: $^1/_{10}$-n-K_2CrO_4-Lösung ohne Gelatinezusatz titriert mit 1-n-HCl

Kleine Kreise: $^1/_{10}$-n-K_2CrO_4-Lösang unter Zusatz von $^1/_2$ g Gelatine, titriert mit 1-n-HCl

Volumen der zugesetzten Reagentienlösung in ccm

Schließlich wurde noch eine volumetrische Titration ausprobiert, und zwar die Titration auf jodometrischem Wege. Aber auch dieses Verfahren erwies sich bei Gegenwart von Gelatine als nicht brauchbar.

Tabelle 4.

	Cr_2O_3 (gefunden)	Cr_2O_3 (theoretisch)	Fehler
I.	0,0942 g	0,0962 g	— 2,2 %
II.	0,0937 g	0,0962 g	— 2,6 %

Es soll noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß alle diese Verfahren schon versagten, wenn in einem Analysengang 60 — 70 mg Chrom vorlagen, eine Verwendung für Mikrobestimmungen kam daher gar nicht in Frage.

Nach diesen Mißerfolgen blieb nichts anderes übrig, als auf gravimetrische Methoden zurückzugreifen, oder die Gelatine zu zerstören. Es wurde hier zunächst versucht, das Chrom bei Gegenwart von Gelatine als Merkurochromat zu bestimmen. Die gefundenen Werte fielen zu tief aus. Auch Versuche, den vielleicht kolloid gelösten Niederschlag von Merkurochromat durch Ultrafiltration zurückzuhalten, blieben erfolglos. Dann wurde versucht, die Gelatine vor der Ausfällung des Chroms zu zerstören. Ein Veraschen der

Gelatine hatte sich schon in einer Arbeit [10]), die der vorliegenden voranging, als unbequem und schwierig erwiesen. Bei einem Aufschluß mit Schwefelsäure und Quecksilber im Kjeldahlkolben wurde zwar die Gelatine oxydiert, aber das Chrom saß als rosa Ueberzug in der Glaswand fest und war keiner Bestimmung mehr zugänglich. Schließlich wurden Versuche angestellt, Gelatine aus wässriger Lösung mit Tannin auszufällen. Das schien zunächst aussichtslos, denn die Gelatine-Tanninniederschläge bilden eine zähe, guttaperchaähnliche Masse, die an der Luft zu einem zähen, bröckligen Klumpen erstarrt. Erfolgreiches Auswaschen eines solchen Niederschlages ist natürlich unmöglich.

Nun ist aus Arbeiten [11]) von Ludwig Moser bekannt, daß die Hydroxyde verschiedener zweiwertiger und dreiwertiger Metalle mit Tannin eine schwerlösliche Adsorbtionsverbindung bilden. Bei Zugabe von Ammonacetat ist es möglich, die zweiwertigen von den dreiwertigen Metallen zu trennen. Zur theoretischen Aufklärung dieser Tatsache schreibt Moser in seiner Arbeit über die Trennung des Aluminiums vom Beryllium folgendes: „Durch die Zugabe von viel Acetation bildet sich zuerst kolloides $Al(OH)_3$ in hochdisperser Form, das bekanntlich eine große Neigung zur Adsorbtion zeigt. $Be(OH)_2$ fällt nicht aus. Es wirkt also das $Al(OH)_3$ als Adsorbens auf das gleichzeitig in der Lösung vorhandene Adsorbtiv Tannin, wobei sich die schwerlösliche Adsorbtionsverbindung $Al(OH)_3$-Tannin bildet . . . Daß eine entsprechende $Be(OH)_2$-Tanninverbindung nicht zu bestehen scheint, läßt sich noch auf folgende Weise zeigen: Behandelt man frisch gefälltes, in Wasser aufgeschlämmtes $Be(OH)_2$ mit derselben Ammonacetat-Tannin-Lösung, so löst sich dieses fast augenblicklich auf und man erhält eine klare Lösung, während $Al(OH)_3$ unter denselben Bedingungen wieder die schwerlösliche Adsorbtionsverbindung bildet. Im Falle des Berylliums wirkt also das Ammonacetat-Tannin chemisch ein, indem sich ein lösliches Komplexsalz bildet."

Entsprechendes gilt auch für andere zweiwertige und dreiwertige Metalle.

Für Aluminium und dreiwertiges Eisen liegen die Verhältnisse sogar noch günstiger, weil Aluminium und Eisen schon aus Acetatlösung ohne Tanninzusatz in der Wärme hydrolytisch abgeschieden werden, während Chrom ohne Zugabe von Tannin einen löslichen und beständigen Acetatkomplex liefert.

Es mußte nun ausprobiert werden, ob die gleichzeitige Ausfällung von Tannin und Gelatine einen Niederschlag lieferte, der in einer für die quantitative Analyse verwendbaren, also vor allen Dingen auswaschbaren Form ausfiel. Der Versuch zeigte, daß diese

[10]) Dissertation von Hrch. Westerhoff. Münster 1929, S. 13 u. 14.
[11]) Monatshefte für Chemie, Bd. 48, S. 678.

Methode einwandfreie Chromwerte lieferte. Bei der Beschreibung [12]) der Berylliumfällung heißt es an einer Stelle: „Die Einstellung des Absorbtionsgleichgewichtes wird durch höhere Temperatur und durch Elektrolytzusatz noch beschleunigt, was für die analytische Verwertbarkeit des Vorganges von Bedeutung ist."

Moser verwendet zu seinen Trennungen der zweiwertigen von den dreiwertigen Metallen mittels Tannin sehr große Mengen von Ammonnitrat und Ammonacetat (20—30 g für eine Analyse). Weil in unserem Falle außer dem Chrom auch noch das in derselben Lösung befindliche Alkali bestimmt werden sollte, wurde versucht, mit einem Minimum an Ammonsalzen auszukommen, denn die Ammonsalze mußten vor der Kaliumbestimmung abgedampft werden. Da keine zweiwertigen Metalle vorhanden sind, erübrigt sich das Ammonacetat. Durch mehrere Bestimmungen wurde festgestellt, daß zu einem Analysensatz, der ungefähr 70 mg Chrom und ½ g Gelatine in 500 ccm Flüssigkeit gelöst enthält, ein Zusatz von 4 g Ammonnitrat ausreichend ist.

Nun soll der Analysengang kurz skizziert werden. In der Lösung, die Gelatine und Kaliumchromat enthält, wird das Chrom durch Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade reduziert. Die Lösung wird dann vollständig eingedampft. Die Blasen, die sich gegen Ende in der Gelatine bilden, müssen mit einem Glasstab zerdrückt werden. Die Masse muß zäh sein und beim Rühren Fäden ziehen. Der Rückstand wird mit heißem Wasser in ein Becherglas gespült. Dann setzt man 4 g Ammonnitrat zu und neutralisiert vorsichtig mit Ammoniak. Dabei fällt ein Teil des Chroms als Chromhydroxyd aus. Nun gibt man eine Lösung von ½ g Tannin in ungefähr 500 ccm Wasser hinzu und läßt eine Viertelstunde vorsichtig sieden. Dabei ballt sich der Niederschlag gut zusammen, und die Ausfällung ist vollständig, wenn das Filtrat klar bleibt. Man filtriert heiß und wäscht mit kaltem, ammonnitrathaltigem Wasser. Das Filtrat wird mit Tannin auf Vollständigkeit der Fällung geprüft. Das Filter mit Inhalt wird in einen vorher gewogenen Quarztiegel gebracht, vorsichtig getrocknet und verascht. Der Tiegel wird auf ein Oefchen aus Diatomiterde aufgesetzt und geglüht.

Diese Vorschriften gelten, wenn es sich um die Bestimmung von ungefähr 60—70 mg Chrom handelt. Bei Mikrobestimmungen müssen noch einige Vorsichtsmaßregeln beachtet werden. Es wurden Analysen ausgeführt, die ungefähr 1 g Gelatine, also die bei den Makrobestimmungen angewandte Menge, aber nur den zehnten Teil an Analysensubstanz, also ungefähr 6 mg Chrom enthielten. Da die Versuche zeigten, daß sich der Zusatz von Ammonsalzen und Tannin im Wesentlichen nach dem Gelatinegehalt richten muß, wur-

[12]) Monatshefte für Chemie, Bd. 48, S. 678.

den verhältnismäßig große Mengen an Tannin, Ammonnitrat, und, wie noch erläutert werden wird, Ammoncetat gebraucht. Dabei zeigte es sich, daß Tannin und Ammonsalze Verunreinigungen enthielten, die als Rückstand im Kaliumsulfat erschienen und einen Fehler verursachten, der bei den geringen Substanzmengen die zulässige Grenze überschritt. Es erwies sich deshalb als zweckmäßig, von Lösungen von Tannin, Ammonnitrat und Ammonacetat auszugehen, bei denen der Rückstand in einem bestimmten Volumen bekannt war. Es wurden eine Lösung von Ammonnitrat und eine Lösung von Ammonacetat angesetzt. Jede der Lösungen enthielt in 25 ccm ungefähr drei Gramm Salz gelöst. Außerdem wurde eine Tanninlösung hergestellt, die in 10 ccm ungefähr 1 g Tannin enthielt. Ueber die Rückstandsbestimmungen soll später berichtet werden. Hier soll zunächst auseinandergesetzt werden, wie die Chrombestimmung bei geringen Substanzmengen zweckmäßig eingerichtet wird. Wie bei der Makrobestimmung beschrieben, wird die Lösung von Kaliumchromat und Gelatine in der Porzellanschale reduziert und vollständig eingedampft. Darauf nimmt man mit heißem Wasser auf und spült den Inhalt in ein 100-ccm-Becherglas. In drei weitere Bechergläser werden 25 ccm Ammonnitratlösung, 10 ccm Tanninlösung und 2 ccm Ammonacetatlösung abpipettiert. Zwei Drittel der Ammonnitratlösung werden jetzt der Analyse zugesetzt, das übrige wird zum Auswaschen zurückbehalten. Nun wird zum Sieden erhitzt und sehr vorsichtig mit Ammoniak neutralisiert, indem man stark verdünntes Ammoniak aus einer Bürette zulaufen läßt unter dauernder Prüfung mit einem eingehängten Streifen Lakmuspapier. Ist die Lösung neutral, dann gießt man unter stetem Umrühren portionsweise ungefähr die Hälfte der Tanninlösung zu und läßt dabei leise sieden. Die Flüssigkeit trübt sich zunächst. Aber nach kurzer Zeit ballt sich der Niederschlag zusammen. Das Becherglas wird aufs Wasserbad gesetzt und eventuell unter Zusatz von mehr Tannin erwärmt, bis die überstehende Flüssigkeit klar erscheint. Das ist nach längstens einer halben Stunde der Fall. Dann läßt man erkalten. Die überstehende Flüssigkeit wird durch ein quantitatives Filter vorsichtig dekantiert, und diese Operation wird noch zweimal wiederholt, indem man den Niederschlag im Becherglas einige Minuten lang mit ammonnitrathaltigem Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, auskühlen läßt und dekantiert. Dann kocht man den Niederschlag mit ammonnitrathaltigem Wasser, dem man 1 ccm Ammonacetatlösung zusetzt, läßt wieder erkalten, dekantiert wieder, wiederholt dies noch einmal und filtriert endgültig. Es wird mit kaltem, ammonnitrathaltigem Wasser ausgewaschen. Die Behandlung mit Ammonacetat erwies sich bei den Mikrobestimmungen als notwendig, da ein Teil der Verunreinigungen des Tannins sonst mit dem Chrom zusammen ausfällt, und bei den geringen Substanzmengen einen nicht mehr zulässigen Fehler verursacht. Die Ausfällung sofort in ammonacethaltiger

Lösung vorzunehmen, ist nicht möglich, weil der Niederschlag dann in einer zähen, klebrigen Form ausfällt und nicht auswaschbar ist. Nach dem oben angegebenen Verfahren erhält man aber einen brauchbaren Niederschlag, und durch das nachträgliche Auswaschen werden die Verunreinigungen entfernt. Wie bei den Makrobestimmungen wird nun das Filter in einem Quarztiegel getrocknet, verascht und auf dem Oefchen aus Diatomiterde geglüht. Nach dem Glühen läßt man den Tiegel eine halbe Stunde im Exsikkator, zwanzig Minuten, wie üblich, offen neben dem Wägegehäuse und zehn Minuten in der Wage auskühlen und wägt. Als Tara dient ein zweiter Quarztiegel. In der folgenden Tabelle sind die Resultate einiger Makrobestimmungen und einiger Mikrobestimmungen mitgeteilt:

Tabelle 5.

	Cr_2O_3 (gefunden)	C_2O_3 (theoretisch)	Fehler
I.	0,1000 g	0,0994 g	+ 0,6 %
II.	0,0998 g	0,0994 g	+ 0,4 %
III.	0,0985 g	0,0994 g	— 0,9 %
IV.	0,0993 g	0,0994 g	— 0,1 %
V.	5,00 mg	4,97 mg	+ 0,6 %
VI.	4,98 mg	4,97 mg	+ 0,2 %
VII.	4,95 mg	4,97 mg	— 0,4 %
VIII.	5,02 mg	4,97 mg	+ 1,0 %
IX.	5,00 mg	4,97 mg	+ 0,6 %
X.	2,00 mg	1,99 mg	+ 0,5 %
XI.	2,02 mg	1,99 mg	+ 1,5 %
XII.	2,01 mg	1,99 mg	+ 1,0 %

Kaliumbestimmungen.

Auch für die Bestimmung des Kaliums sollte genau so wie bei den drei andern Ionenarten zunächst die konduktometrische Titration herangezogen werden. Die Bestimmung von Kalium mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen ist von Jander und Pfundt mit besonderer Sorgfalt ausgearbeitet worden. Das Kalium wird bei 0° mit Natriumperchloratlösung gefällt. Dieses Verfahren ist aber nur dann anwendbar, wenn in dem Flüssigkeitsvolumen, das für eine Bestimmung dient, ein bis zwei Gramm Kalium enthalten sind. Aus den vielen Vorsichtsmaßregeln, die Jander und Pfundt schon bei diesen großen Substanzmengen vorschreiben, geht hervor, daß die Methode für Mikrobestimmungen nicht geeignet sein kann. Trotzdem sollte die Bestimmung relativ kleiner Mengen von Kalium auf diese Weise versucht werden. Der Analysenansatz enthielt

jedesmal ungefähr 100 mg Kalium. Als Maßflüssigkeit diente Natriumperchloratlösung. Im übrigen wurden die von Jander angegebenen Vorschriften beachtet und die normale Apparatur benutzt. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermostaten auf 0° gehalten und zwischen Reagenszusatz und Ablesung des Galvanometerausschlages wurde eine Wartezeit von einer Minute gelegt. Das Resultat der Versuche war das erwartete: Die Galvanometerausschläge zeigten mit steigendem Zusatz an Maßflüssigkeit von Anfang an eine Zunahme der Leitfähigkeit an. Ein Austausch des Natriumions durch Kalium war nicht zu erkennen. Die Methode ist also schon bei Kaliummengen in der Größenordnung von 100 mg vollständig aussichtslos. Für noch größere Substanzmengen, mit denen in unserem Falle zu rechnen war, wurde sie deshalb gar nicht mehr ausprobiert.

Andere Titrationsverfahren für Kalium sind nicht bekannt. Es kam also nur noch eine gravimetrische Bestimmung in Betracht. Zunächst wurde versucht, die organische Substanz mit Kupfersulfat oder mit Quecksilbersulfat und Schwefelsäure im Kjeldahlkolben zu zerstören. Nach Beendigung der Zersetzung wurde das Kupfer, beziehungsweise das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat wurde eingedampft, Schwefelsäure und Ammonsulfat abgedampft und das Kalium als Rückstand bestimmt. Brauchbare Resultate wurden besonders bei der Verwendung von Quecksilber erhalten. Einige Zahlenbeispiele enthält die folgende Tabelle:

Tabelle 6.

	K_2SO_4 (gefunden)	K_2SO_4 (theoretisch)	Fehler
I.	0,2290 g	0,2279 g	+ 0,48 %
II.	0,2390 g	0,2279 g	+ 1,19 %
III.	0,2258 g	0,2279 g	— 0,92 %

Aber das eben beschriebene Verfahren eignete sich nicht ohne weiteres zur Mikroanalyse. Bestimmungen, die mit dem zehnten Teil an Ausgangssubstanz ausgeführt wurden, fielen um 5—10 % zu hoch aus. Um nun das Kalium von eventuellen Verunreinigungen, die vielleicht durch die Reagentien eingeschleppt wurden, zu trennen, wurde das Kaliumsulfat, das nach dem Abdampfen der Schwefelsäure und der Ammonsalze zurückblieb, noch einmal mit Wasser aufgenommen und nach Finkener[13]) mit Platinchlorwasserstoffsäure als Kaliumchloroplatinat gefällt. Bei dieser Methode wird die Lösung unter Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ex-

[13]) Treadwell: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Bd. II. Quantitative Analyse.

trahiert, der Niederschlag durch einen Goochtiegel abfiltriert, mit Aether gewaschen und schließlich im Wasserstoffstrom geglüht. Dabei zerfällt er, und das entstandene Platin wird nach dem Erkalten mit Wasser und Salpetersäure ausgewaschen, so daß eventuelle Verunreinigungen in Lösung gehen. Nach nochmaligem Glühen wird gewogen. Die Resultate fielen zu tief und unregelmäßig aus. Auch Versuche, das Kalium als überchlorsaures Kalium zu bestimmen, führten zu keinem Erfolg.

Tabelle 7.

	K (gefunden)	K (theoretisch)	Fehler
Bestimmt als Pt			
I.	9,43 mg	10,23 mg	— 7,8 %
II.	8,36 mg	10,23 mg	— 18,2 %
Bestimmt als $KClO_4$			
I.	9,60 mg	10,23 mg	— 6,1 %

Um die Verwendung von Schwermetall bei der Zerstörung der Gelatine zu umgehen, wurden andere Oxydationsmittel ausprobiert. Schwefelsäure mit Wasserstoffperoxyd und Bromsalzsäure waren unbrauchbar, da man wegen ihrer Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit nicht genügend hohe Temperaturen anwenden konnte. Schließlich konnte die Zerstörung der organischen Substanz dadurch herbeigeführt werden, daß man das Filtrat der Chromfällung nur mit Schwefelsäure genügend lange erhitzte. Die Anwesenheit der Ammonsalze, die vor der Chromfällung zugesetzt waren, bewirkte, daß höhere Temperaturen erreicht wurden, als wenn nur Schwefelsäure neben organischer Substanz zugegen gewesen wäre. Das Fehlen eines Sauerstoffüberträgers, wie zum Beispiel Quecksilber, wurde durch längeres Erhitzen ersetzt. Auf diese Weise konnte der Zusatz weiterer Reagentien, die wieder neue Verunreinigungen hätten einschleppen können, vermieden werden.

Von den Reagentien Tannin, Ammonnitrat und Ammonacetat, die zur Fällung des Chroms unbedingt erforderlich waren, wurden, wie schon oben gesagt, Lösungen angesetzt. Der Rückstand dieser Lösungen in einem bestimmten Volumen wurde festgestellt, und, wie bei der Chrombestimmung beschrieben, wurde zu jedem Analysengang ein bestimmtes Volumen jeder Reagentienlösung zugesetzt. Die Bestimmung des Rückstandes von 25 ccm Ammonnitrat + 2 ccm Ammonacetatlösung wurde folgendermaßen ausgeführt: Die Lösungen werden in ein 150-ccm-Becherglas pipettiert, mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, auf dem Wasserbade

eingedampft und dann über kleiner Flamme erhitzt, bis weiße Dämpfe von Schwefelsäure auftreten. Darauf füllt man in eine Platinschale um und dampft erst das Wasser, dann die Schwefelsäure und schließlich das Ammonsulfat vorsichtig ab. Um die Reste von Schwefelsäure zu vertreiben, glüht man schwach mit Ammonkarbonat, wie bei einer gewöhnlichen Kaliumbestimmung. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und in eine vorher gewogene Platinschale filtriert. Dann wird ein Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und eingedampft. Anschließend glüht man mit Ammonkarbonat.

Tabelle 8.

Rückstand in 25 ccm NH_4NO_3-Lösung + 2 ccm NH_4CH_3COO-Lösung

I.	0,733 mg
II.	0,703 mg

Wie schon bei der Beschreibung der Chromatbestimmung angegeben, enthielten je 25 ccm der beiden Lösungen drei Gramm Ammonnitrat, beziehungsweise Ammonacetat.

In ähnlicher Weise wurde der Rückstand einer Tanninlösung bestimmt. Die Lösung enthielt in 10 ccm ungefähr 1 g Tannin. In einen 100-ccm-Erlenmeyerkolben werden 10 ccm Ammonnitratlösung abpipettiert, mit ca 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und, wie oben beschrieben, bis zum Auftreten weißer Dämpfe eingedampft. Dann wird eine gestielte Glaskugel, wie sie zum Verschluß des Kjeldahlkolbens dient, aufgesetzt und über kleiner Flamme erhitzt. Ist der Inhalt des Kölbchens farblos geworden, so füllt man in eine Platinschale um und führt die Analyse so zu Ende, wie bei der Rückstandbestimmung der Ammonnitratlösung beschrieben.

Tabelle 9.

Rückstand in 10 ccm Tanninlösung + 25 ccm NH_4NO_3-Lösung

I.	1,721 mg
II.	1,692 mg

10 ccm Schwefelsäure zeigten beim Eindampfen einen so geringen Rückstand, daß sich eine genaue Bestimmung erübrigte, wenn nur immer die gleiche Menge verwendet wurde. Eine Gelatinesorte, die für den vorliegenden Zweck rein genug wäre, ist im Handel nicht zu haben. Auch die reinste Gelatine, die bei Merck erhältlich ist, enthält Rückstände, die aber durch sorgfältiges Auswaschen größtenteils entfernt werden können. Die zu den Analysen verwendete Gelatine wurde nach folgendem Verfahren vor-

bereitet: In einem Glasstutzen von vier bis fünf Litern Inhalt wurden ungefähr 50 Gramm Gelatine zwei Tage lang gewässert. Das destillierte Wasser wurde ungefähr sechsmal am Tage gewechselt. Dann wurde die Gelatine in ein Becherglas gebracht, auf dem Wasserbade geschmolzen und nach dem Erkalten in ein Elektrodialysiergefäß [14]) umgefüllt. Das Elektrodialysiergefäß war ein rechtwinkliger Behälter aus Steinzeug, der durch zwei Pergamentmembrane in drei Räume geteilt war. In der Mitte lag der Dialysierraum, rechts und links davon die Elektrodenräume. Als Kathode diente ein starkes Platinblech, als Anode ein Platiniridiumdrahtnetz. Die Spannung der städtischen Leitung von 220 Volt konnte direkt an die Elektroden angelegt werden. Den Widerstand und damit die Stromstärke konnte man dadurch variieren, daß man den Elektrodenabstand änderte. Eine Temperatur von 27—35° war leicht einzuhalten. Die Elektrodenräume wurden dauernd mit destilliertem Wasser gespült. Nach drei bis vier Tagen wurde die Elektrodialyse abgebrochen und die Gelatine wurde heiß filtriert.

Mit dieser Gelatine wurde eine Lösung hergestellt, die in 25 ccm ungefähr 1 g Gelatine enthielt. Von dieser Lösung wurden je 25 ccm zu einem Analysengang verwendet. Ein Versuch zeigte, daß trotz der Reinigung die Gelatine noch nicht völlig einwandfrei war. Es mußten also wieder Rückstandsbestimmungen gemacht werden. 25 ccm der Lösung wurden in einem 100-ccm-Erlenmeyerkölbchen mit 10 ccm Schwefelsäure und 25 ccm Ammonnitratlösung versetzt und die Analyse entsprechend der Tanninrückstandbestimmung ausgeführt.

Tabelle 10.

Rückstandbestimmung in 25 ccm Gelatinelösung

I.	0,925 mg
II.	0,888 mg

Unter Berücksichtigung der Rückstände von Gelatine und Reagentien wurden nun auch brauchbare Kaliumwerte erhalten.

Das Filtrat des Chromniederschlages, das in einem 100-ccm-Erlenmeyerkölbchen gesammelt worden ist, enthält nun noch neben der organischen Substanz die Verunreinigungen der organischen Substanz und das Kalium. Zunächst werden 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugefügt, und man dampft erst auf dem Wasserbade, später über kleiner Flamme bis zum Auftreten der weißen Schwefelsäuredämpfe ein. Dann setzt man eine gestielte Glaskugel auf, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Nun füllt man in eine

[14]) Diss. F. A. Fischer, Münster 1926.
Diss. H. Borchers, Münster 1926.

Platinschale um und dampft erst das Wasser, dann die Schwefelsäure und schließlich die Ammonsalze ab. Es ist sehr sorgfältig darauf zu achten, daß das Abdampfen der Schwefelsäure und vor allen Dingen der Ammonsalze äußerst langsam geschieht, da bei zu schnellem Abdampfen stets kleine Mengen von Kaliumsalzen mitgerissen werden, so daß die Resultate zu niedrig ausfallen. Diese Tatsache ist eine besonders hartnäckige Fehlerquelle gewesen. Sind die Ammonsalze verdampft, dann wird mit Ammonkarbonat schwach geglüht, mit Wasser aufgenommen und in eine gewogene Platinschale filtriert. Dem Filtrat setzt man einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu, dampft ein, glüht mit Ammonkarbonat und wägt. Folgende Resultate wurden erhalten:

Tabelle 11.

	K_2SO_4 (gefunden)	K_2SO_4 (theoretisch)	Fehler
I	11,32 mg	11,39 mg	— 0,6 %
II.	11,48 mg	11,39 mg	+ 0,8 %
III.	11,35 mg	11,39 mg	— 0,4 %
IV.	11,30 mg	11,39 mg	— 0,9 %
V.	11,29 mg	11,39 mg	— 0,9 %
VI.	4,49 mg	4,56 mg	— 1,7 %
VII.	4,49 mg	4,56 mg	— 1,7 %
VIII.	4,52 mg	4,56 mg	— 1,0 %

Wie die Tabelle zeigt, fallen die Kaliumwerte durchschnittlich etwas zu tief aus. Anscheinend ist ein geringer Verlust an Kaliumsulfat nicht zu vermeiden beim Abdampfen der großen Mengen Schwefelsäure und Ammonsalze. Aber die Genauigkeit reichte doch hin, um für den vorliegenden Zweck als Kaliumbestimmung zu dienen.

Lebenslauf

Am 9. April 1905 bin ich, Grete Ronge, katholischer Konfession, in Gleiwitz als Tochter des damaligen Staatsanwaltes Dr. Ronge geboren. Von 1911 bis 1917 besuchte ich das kath. Lyzeum von Frl. Hontschik zu Breslau, wohin mein Vater versetzt worden war. Im April 1917 trat ich in die staatliche Augusta-Schule in Breslau ein und legte hier im März 1924 nach Abschluß der Studienanstalt meine Reifeprüfung ab.

Ich studierte an der Technischen Hochschule zu Breslau und an der Universität Münster Chemie. Am 8. November 1927 machte ich mein erstes und am 18. Juli 1929 mein zweites Verbandsexamen. Die mündliche Doktorprüfung legte ich am 8. August 1933 ab.